

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 613 915 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **94102882.1**(51) Int. Cl.⁵: **C08G 18/28, C08G 18/48,
C08G 18/08, C08J 3/03**(22) Anmeldetag: **25.02.94**(30) Priorität: **05.03.93 DE 4306947****D-65926 Frankfurt (DE)**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.94 Patentblatt 94/36(72) Erfinder: **Brindöpke, Gerhard, Dr.****Kaiser-Konrad-Weg 26****D-65843 Sulzbach (DE)**(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SEErfinder: **Zöller, Joachim, Dr.****Backhaushohl 51**(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT****D-55128 Mainz (DE)**(54) **Ungesättigte Polyurethane und deren Verwendung als reaktive Emulgatoren.**

(57) Ungesättigte Polyurethane mit einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-% Polyethylenglykol-Einheiten, herstellbar durch Umsetzung von

- a) mindestens einem organischen Polyisocyanat,
- b) einem ungesättigten Fettalkohol, dessen Polyalkylenglykolether oder einem eine Hydroxylgruppe enthaltenden Ester ungesättigter Säuren,
- c) einem oder mehreren Diolen, die zusätzlich mindestens eine weitere Hydroxylgruppe oder Carboxylgruppe enthalten und
- d) einem Polyethylenglykol des Molekulargewichtsbereichs 750 bis 10.000,

unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses, bezogen auf alle Ausgangskomponenten a) bis d), von 0,7:1 bis 1,2:1.

Diese ungesättigten Polyurethane dienen als reaktive Emulgatoren zur Herstellung von Dispersionen von hydrophoben, radikalisch und/oder oxidativ härtbaren Kunstharzen.

EP 0 613 915 A1

sind als Komponente a) bevorzugt, jedoch sind auch höherfunktionelle Polyisocyanate wie beispielsweise Biuret-, Isocyanurat- oder Urethanmodifizierte Polyisocyanate auf Basis der beispielhaft genannten einfachen Diisocyanate grundsätzlich geeignet. Diese Derivate weisen im allgemeinen ein bis zu 1.000 liegendes Molekulargewicht auf. Die Herstellung derartiger Derivate ist beispielsweise in US-PS 3 124 605, US-PS 3 183 112, US-PS 3 919 218 oder US-PS 4 324 879 beschrieben.

Als ungesättigte Fettalkohole, die einfach oder mehrfach ungesättigt sein können, kommen insbesondere solche mit 10 bis 20 C-Atomen in Frage, wie Oleylalkohol, Linolalkohol oder Linolenalkohol, sowie die entsprechenden Polyethylenglykolether mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 Ethylenoxid-Einheiten. Die eine Hydroxylgruppe enthaltenden Ester ungesättigter Säuren sind beispielsweise Mono(meth)acrylsäureester von C₂-C₄-Dienen wie etwa Ethylenglykol, Butandiol oder 1,2-Propandiol oder Umsetzungsprodukte aus Epoxiden, wie beispielsweise Cardura® E 10 (Versätsäureglycidylester), mit (Meth)acrylsäure oder mit ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise mit solchen Fettsäuren, wie sie den oben erwähnten Fettalkoholen entsprechen. Als Komponente b) kommen auch Teilester solcher ungesättigter Fettsäuren mit Polyhydroxyverbindungen, wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit in Frage.

Als höherfunktionelle Komponente c), die bevorzugt 3 bis 6 Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen enthält, werden Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Glycerin, Ditrimethylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit, sowie Bishydroxyalkancarbonsäuren wie z.B. Dimethylolpropionsäure bevorzugt, wobei auch Mischungen zweier oder mehrerer dieser Verbindungen verwendet werden können.

Bei der Komponente d) handelt es sich um lineare Polyethylenglykole eines als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewichts von 750 bis 10.000, vorzugsweise 1.000 bis 6.000, deren Alkylenoxid-Einheiten zumindest zu 80 Mol-%, vorzugsweise zu 100 Mol-%, Ethylenoxid-Einheiten sind.

Der Begriff "Polyethylenglykole" soll somit nicht nur reine Polyethylenglykole, deren Alkylenoxid-Einheiten ausschließlich Ethylenoxid-Einheiten sind, sondern auch Polyalkylenglykole umfassen, deren Alkylenoxid-Einheiten zumindest zu 80 Mol-% Ethylenoxid-Einheiten sind. Derartige "gemischte" Polyalkylenglykole entstehen beispielsweise durch Verwendung von Gemischen verschiedener Alkylenoxide, beispielsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid im Molverhältnis $\geq 8:2$, bei der Herstellung der Polyethylenglykole durch Alkoxylierung geeigneter zweiwertiger Startermoleküle wie beispielsweise Wasser, Ethylenglykol oder Propylenglykol. Vorzugsweise besteht die Komponente d) jedoch aus reinen Polyethylenglykolen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, als Emulgatoren zu verwendenden, hydrophilen Polyurethane durch Umsetzung der genannten Ausgangskomponenten kann in Substanz oder in gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmitteln wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Toluol oder Gemische derartiger Lösungsmittel erfolgen, wobei vorzugsweise Reaktionstemperaturen von 20 bis 200 °C, insbesondere von 50 bis 150 °C, eingehalten werden. Dabei können die Komponenten b) bis d) gleichzeitig oder schrittweise mit der Komponente a) zur Reaktion gebracht werden.

In der Praxis kann somit beispielsweise so vorgegangen werden, daß die Komponenten b) bis d) vorgelegt und innerhalb der obengenannten Temperaturbereiche mit dem Isocyanat a) umgesetzt wird, bis der NCO-Gehalt auf unter 0,1 Gew.-% abgefallen ist.

Grundsätzlich werden hierbei Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten innerhalb der genannten Bereiche so gewählt, daß, bezogen auf die Komponenten a) bis d), ein NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,7:1 bis 1,2:1 gewährleistet ist.

Die Urethanbildungsreaktionen können in an sich bekannter Weise z.B. mit Zinnoctoat, Dibutylzinndilaurat oder tertiären Aminen katalysiert werden. Ebenso kann das Polyurethan durch Zugabe geeigneter Inhibitoren und Antioxydantien von je 0,001 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Mischung, vor vorzeitiger und unerwünschter Polymerisation geschützt werden.

Die auf diese Weise erhaltenen hydrophilen ungesättigten Polyurethane weisen ein nach der Methode der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard ermittelbares Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) von 1.000 bis 20.000, vorzugsweise 2.000 bis 15.000, einen Gehalt an olefinischen Doppelbindungen (berechnet als $-C=C-$, Molekulargewicht = 24) von mindestens 0,7 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 6,0 Gew.-% und einen Gehalt an Polyethylenglykol eingebauten Einheiten von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-%, auf.

Die hydrophilen Polyurethane sind wertvolle Emulgatoren für hydrophobe, radikalisch und/oder oxidativ härtbare Kunstharze. Diese Kunstharze weisen im allgemeinen ein nach der Methode der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard ermittelbares Molekulargewicht M_n von 500 bis 20.000, vorzugsweise 500 bis 6.000 auf. Durch ihren Gehalt an Doppelbindungen können diese Polyurethane als reaktive Emulgatoren bezeichnet werden.

Bei diesen Kunstharzen handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Harze aus der Gruppe der Alkydharze, UV-Bindemittel, Polye-

Unter gleichen Bedingungen wird bis zu einer Säurezahl <5 nachgerührt.

Man erhält ein hellgelbes Produkt mit einer Viskosität von 6100 mPas und einem Doppelbindungsgehalt von 9,1 %.

Herstellung eines Emulgators:

Beispiel E1:

300 Teile Polyethylenglykol (mittl. Molekulargewicht 6000) und 3,4 Teile Dimethylolpropionsäure werden unter Rühren auf 100 °C erhitzt und durch Anlegen von Wasserstrahlvakuum entwässert. Nach Abkühlung auf 55 °C werden 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat und 84,4 Teile Sartomer 454 (handelsübliches Triacrylat eines ethoxylierten Trimethylolpropan der Fa. Cray-Valley) zugegeben. Unter Durchleiten von Luft werden binnen 30 min 17,4 Teile Toluylendiisocyanat zugetropft; nach weiteren 15 min werden 16,7 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 12,9 Teilen Cardura® E10 (handelsüblicher Glycidylester der Versäure der Fa. SHELL) und 3,8 Teilen Acrylsäure zugetropft. Bei gleicher Temperatur wird dann bis Erreichen eines NCO-Gehaltes < 0,1 % nachgerührt. Nach Zugabe von 0,3 Teilen Hydrochinonmonomethylethers wird dann mit 927 Teilen Wasser verdünnt.

Man erhält eine trübe Emulgatorlösung mit einer Viskosität von 1200 mPas und einem pH-Wert von 3,8.

Beispiel E2

55 g Leinölfettsäure und 51 g Cardura® E10 werden bei 120 °C zur Reaktion gebracht (Katalysator: Chromoctoat) bis eine Säurezahl von < 1 erreicht ist (Rohstoff III).

40,2 g Dimethylolpropionsäure werden bei ca. 80 °C in 400 g Polyethylenglykol 2000 gelöst. Zu der Lösung gibt man 162 g Solvesso 100 und den Rohstoff III. Nach Erwärmen auf 70 °C wird dann 104,4 g Toluylendiisocyanat so zugetropft, daß eine Temperatur von 75 °C nicht überschritten wird (ca. 30 min). Hat man alles TDI zugetropft, so hält man die Temperatur solange bis der Isocyanatgehalt auf < 0,1 % gefallen ist.

Man erhält ein gelbliches zähes Harz.

Beispiel E3

112 g Sojaölfettsäure wird mit 26,8 g Trimethylolpropan mit Dibutylzinnoxid als Katalysator bei Temperaturen bis zu 260 °C verestert bis eine Säurezahl < 2 erreicht ist. Nach dem Abkühlen wird 1200 g Polyethylenglykol 6000, 13,4 g Dimethylolpropionsäure und 355 g Solvesso 100 zugegeben und die Mischung auf 70 °C erwärmt. Dann

wird 69,6 g Toluylendiisocyanat so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 75 °C steigt. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung so lange auf der Temperatur gehalten bis der NCO-Gehalt auf < 0,1% gefallen ist.

Man erhält ein bräunliches zähes Harz.

Beispiel E4

35,4 g Genapol® O-020 (ungesättigter Fettalkoholdiethylenglykolether) wird mit 400 g Polyethylenglykol 4000 und 6,7 g Dimethylolpropionsäure auf 70 °C erwärmt und 15 min gerührt. Dann wird 119 g Solvesso zugegeben und 34,8 g Toluylendiisocyanat so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 75 °C steigt. Man hält die Reaktionsmischung so lange auf 70 °C bis ein NCO-Gehalt < 0,1 % erreicht ist.

Man erhält ein gelbliches zähes Harz.

Herstellung einer Dispersion:

Beispiel D1:

1610 Teile des Bindemittels B1 werden unter Rühren mit 560 Teilen des Emulgators E1 auf 400 °C erhitzt und homogenisiert. Binnen 5 min werden unter Rühren mit einem Dissolver (U = 20 m/sec.) 380 Teile Wasser eingetragen. Nach 15 min Rühren wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 950 Teilen Wasser verdünnt.

Man erhält eine weiße milchige Dispersion mit einer Viskosität von 350 mPas und einem pH-Wert von 3,9.

Beispiel D2

Zu 200 g eines handelsüblichen Alkydharzes (Alftalat AL 650 100 %) werden jeweils 37 g eines der Emulgatoren, die oben beschrieben sind, zugegeben und bei 70 °C ca. 30 min gerührt bis die Mischung homogen ist.

Nach Zugabe von 3 ml Ammoniakwasser (25 %) wird 345 g auf 70 °C erwärmtes E-Wasser sehr langsam unter heftigem Rühren zugetropft (ca. 3 Stunden).

Man erhält in jedem der Fälle eine milchige strukturviskose Dispersion.

Beispiel D3:

100 Teile einer 70 % igen Lösung eines handelsüblichen hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzes (OH-Zahl: 145, Viskosität einer 60 % igen Lösung in Butylacetat: 780 mPas) werden bei 50 °C mit 11 Teilen einer 80 %igen Lösung des Emulgators E1 versetzt und homogenisiert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 2882

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	FR-A-2 084 434 (HENKEL) * Ansprüche 1, 3 *	1	C08G18/28 C08G18/48 C08G18/08 C08J3/03
A	GB-A-1 520 940 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-7 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheamt DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 8. Juni 1994	Prüfer Van Puymbroeck, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EP FORM 1503 (01.92) (P04/C01)